



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: P 33 04 330.2
㉔ Anmeldetag: 9. 2. 83
㉕ Offenlegungstag: 9. 8. 84

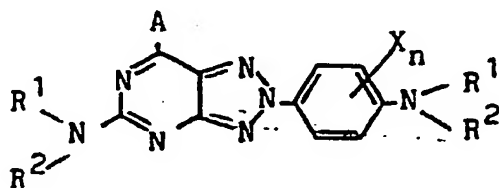
㉑ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:
Albert, Bernhard, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;
Hoffmann, Gerhard, Dr., 6701 Otterstadt, DE;
Neumann, Peter, Dr., 6908 Wiesloch, DE

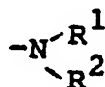
Geheimeigentum

⑤4 Neue 2H-v-Triazolyl[4,5-d]-pyrimidine und deren Verwendung

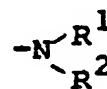
Die Erfindung betrifft neue 2H-v-Triazolyl[4,5-d]-pyrimidine der allgemeinen Formel



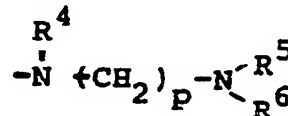
in der R¹ und R² unabhängig voneinander Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Phenalkyl oder



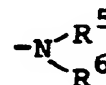
Cycloalkylamino oder einen gesättigten 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ring, X Alkyl, Halogen oder Phenyl, n 0, 1 oder 2 und A eine



Gruppe, Wasserstoff, Halogen, Cyan, Thiocyan, Alkoxy, Alkoxyalkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, Phenalkoxy, Alkylthio, Phenylthio, -S-(CH₂)_m-COO-Alkyl (m 1-4), Akylcarbonyl, Benzoyl, Carboxyl, Carboalkoxy, Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, einen N-Imidazol-, Benzimidazol-, Triazol(1,2,3)-, Benzotriazol-, 2-Mercaptobenzthiazol, 2-Mercaptobenzimidaol, 2-Mercaptothiazol oder 2-Mercapto-thiodiazol(1,3,4)-rest oder einen Rest der Formel



bedeuten, worin R⁴ für H, C₁- bis C₄-Alkyl, p für 2 bis 5 und R⁵ und R⁶ für C₁- bis C₁-Alkyl oder



DE 3304330 A1

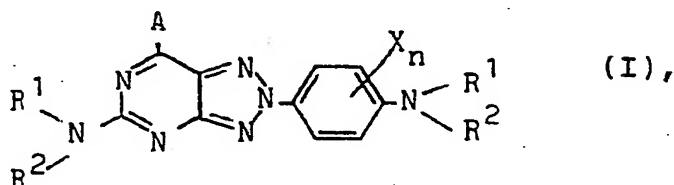
für einen gesättigten 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Rest, der noch N, O und/oder S als Ringglieder enthalten kann, stehen.

Die neuen Verbindungen (I) eignen sich als Ladungsträger transportierende Verbindungen in elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterialien.

Patentansprüche

- 2. -

1. Neue 2H-v-Triazolyl[4,5-d]-pyrimidine der Formel



10 in der
R¹ und R²

unabhängig voneinander C₁- bis C₄-Alkyl, gegeben-
nenfalls durch Chlor, Brom, C₁- bis C₄-Alkyl
oder C₁- bis C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl,
Phenalkyl mit insgesamt 7 bis 10 C-Atomen oder

15 $\text{-N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$ einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen hetero-
cyclischen Ring,

20 und wobei die beiden $\text{-N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$ -Gruppen gleich oder
verschieden sein können,

25 X C₁- bis C₄-Alkyl, Halogen oder Phenyl
n 0, 1 oder 2 und

A 1) $\text{-N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$, worin R¹ und R² oder $\text{-N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$ die

oben angegebene Bedeutung haben,

30 2) Wasserstoff, Halogen, Cyan, Thiocyan

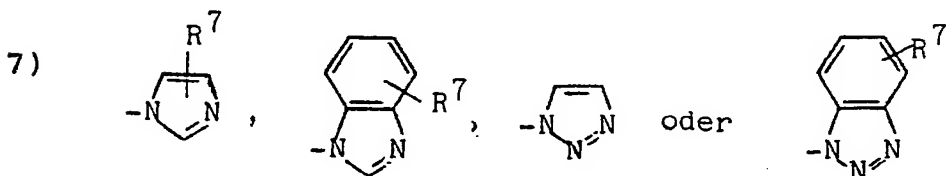
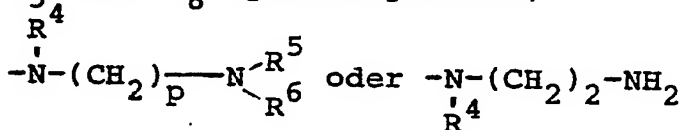
3) C₁- bis C₆-Alkoxy, C₁- bis C₈-Alkoxy-C₂-
oder C₃-Alkoxy, gegebenenfalls durch Cl, Br,

C₁- bis C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy,
Phenalkoxy mit insgesamt 7 bis 10 C-Atomen,
C₁- bis C₁₂-Alkylthio, gegebenenfalls durch Chlor, Brom, C₁ bis C₄-Alkyl
und/oder C₁- bis C₄-Alkoxy substituiertes
Phenylthio, -S-(CH₂)_m-COOR³

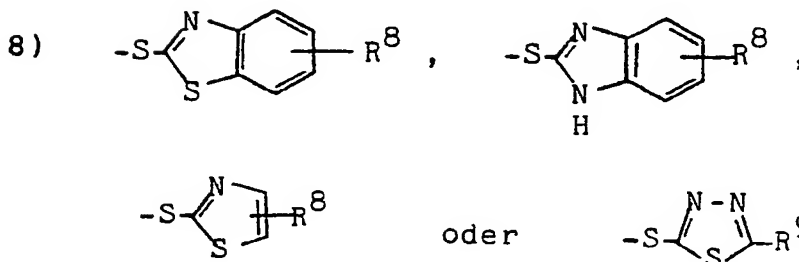
4) C₁- bis C₆-Alkylcarbonyl, gegebenenfalls
durch C₁- bis C₄-Alkyl oder C₁- bis
C₄-Alkoxy substituiertes Benzoyl,
Carboxyl, Carbo-C₁- bis C₈-alkoxy,

5) C₁- bis C₄-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl

6) C₅- bis C₈-Cycloalkylamino,



oder



bedeuten und worin

R³ für C₁- bis C₄-Alkyl,

m für 1, 2, 3 oder 4,

R⁴ für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl,

R⁵ und R⁶

unabhängig voneinander für C₁- bis C₄-Alkyl oder

$\begin{matrix} \text{R}^5 \\ \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{R}^6 \end{matrix}$ für einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen

heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls N, O und/oder S als Ringglied enthält,

für 2, 3, 4 oder 5,

R⁷ und R⁸

unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkylcarbonyl, Nitro, Halogen oder Phenyl

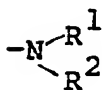
und

R⁹ für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkylcarbonyl, Phenyl, Thio oder C₁- bis C₄-Alkylthio stehen.

2. Triazolyipyrimidine gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

R¹ und R²

Methyl, Ethyl, Phenyl, Benzyl oder



Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, 4-C₁- bis C₄-Alkylpiperazinyl,

O und

1) $\begin{matrix} \text{R}^1 \\ \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{R}^2 \end{matrix}$, worin R¹ und R² oder $\begin{matrix} \text{R}^1 \\ \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{R}^2 \end{matrix}$ die im

Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

2) Wasserstoff, Chlor,

3) Methoxy, Ethoxy, 2-Methoxyethoxy,

Phenoxy, Benzyloxy, Thiobutyl,

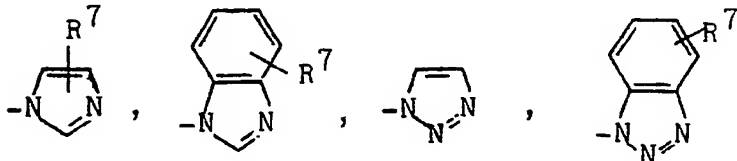
Thiophenyl,

4) Acetyl, Propionyl, Benzoyl, Carbomethoxy, Carboethoxy,

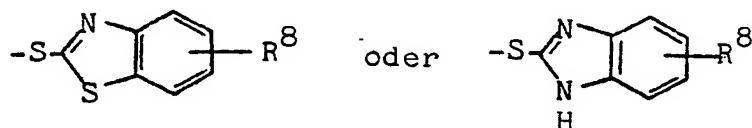
5) Benzolsulfonyl

5

6) $\begin{matrix} R^4 \\ | \\ -N-(CH_2)_P-N \\ | \quad | \\ R^5 \quad R^6 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} R^4 \\ | \\ -N-(CH_2)_2NH_2 \end{matrix}$

7) 

10



15

bedeuten, worin

R^4 für Wasserstoff, R^5 und R^6 für Methyl oder Ethyl

20

oder $\begin{matrix} R^5 \\ | \\ -N-R^6 \end{matrix}$ für Pyrrolidinyll, Piperidinyll,

Morpholinyll, Thiomorpholinyll-S-dioxid, Piperazinyll, N-Methylpiperazinyll, N-Ethylpiperazinyll oder N-(β -Hydroxyethyl)-piperazinyll,

25

P für 2 oder 3,

R^7 und R^8

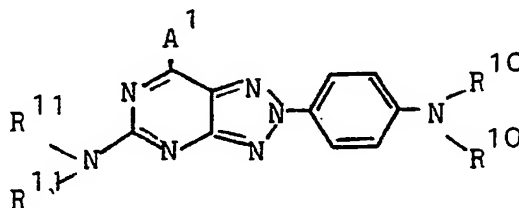
für Wasserstoff oder $-NO_2$ und

R^9 für $-SH$ oder $-S-C_1-$ bis C_4 -Alkyl stehen.

30

35

3. Triazolyipyrimidine gemäß Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch die Formel



in der

A¹ Chlor, Brom, -S-(CH₂)₂-COOC₁- bis C₄-Alkyl, N-Morpholino, N-Piperidino, N-Cyclohexylamino, N¹-C₁- bis C₄-Alkylpiperazino, Imidazolyl-(1) oder C₁- bis C₄-Alkoxy und

R¹⁰ und R¹¹

unabhängig voneinander C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl bedeuten.

4. Triazolyipyrimidine gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß

A¹ Chlor, -S-(CH₂)₂-COOCH₃, N-Morpholino, N-Piperidino, N-Cyclohexylamino, 4-Methylpiperazino, Imidazolyl-(1) oder Methoxy und

R¹⁰ und R¹¹

Methyl, Ethyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Reste R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sind.

5. Verwendung der Triazolyipyrimidine gemäß den Ansprüchen 1, 2, 3 oder 4 als Ladungen transportierende Verbindungen in elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterialien.

6. Verwendung der Triazolyipyrimidine gemäß den Ansprüchen 1, 2, 3 oder 4 zur Herstellung von elektrophotographischen Druckplatten, insbesondere von Offsetdruckplatten.

Neue 2H-v-Triazolyl[4,5-d]-pyrimidine und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft neue 2H-v-Triazolyl[4,5-d]-pyrimidine und deren Verwendung als Ladungsträger transportierende Verbindungen in elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterialien.

Elektrophotographische Verfahren, dafür benötigte Materialien und verschiedene Varianten für den Aufbau von Aufzeichnungsmaterialien sind bekannt. Vorteilhaft für den Einsatz im Reproduktionssektor sind Materialien aus polymeren Bindemitteln, die an spezielle Anforderungen des jeweiligen Einsatzgebietes angepaßt werden können, niedermolekularen organischen Verbindungen, die in den Bindemitteln auch in höheren Konzentrationen löslich und zu einem Transport von Ladungsträgern des elektrischen Stromes befähigt sind, sowie Verbindungen, insbesondere Farbstoffe oder Pigmente, die durch Absorption des bildmäßig eingestrahlten, aktinischen Lichtes Ladungsträger des elektrischen Stromes erzeugen und diese unter Mithilfe des von außen durch die elektrostatische Oberflächenladung aufgeprägten elektrischen Feldes auf die Ladung transportierenden Verbindungen übertragen können. Diese Ladungsträger erzeugenden Verbindungen können je nach Einsatzgebiet des Aufzeichnungsmaterials als eigene Schicht innerhalb einer Kompositstruktur eingebracht werden (vgl. DE-OS 22 20 408) oder in Form monodispers gelöster Farbstoffmoleküle in der Mischung aus Bindemittel und Ladungsträger transportierenden Verbindungen vorhanden sein (vgl. DE-PS 1 058 836). Das in der DE-OS 22 20 408 beschriebene mehrlagige elektrophotographische Aufzeichnungsmaterial besteht aus einem elektrisch leitfähigen Trägermaterial, einer ersten, Farbstoff enthaltenden, etwa 0,005 bis 2µm

dicken, durch Belichtung mit aktinischem Licht Ladungsträger des elektrischen Stromes erzeugenden Schicht aus im Dunkeln isolierenden, organischen Materialien mit mindestens einer Ladungen transportierenden Verbindung.

5

Es ist auch bekannt, photohalbleitende organische Verbindungen zur Herstellung von elektrophotographischen Druckformen und insbesondere elektrophotographischen Offsetdruckformen zu verwenden (vgl. DE-PS 1 117 391 und 1 120 875, DE-AS 15 22 497 und 27 26 116).

10

Die gestiegenen Anforderungen an Reproduktionssysteme verlangen eine Vielfalt von Aufzeichnungsmaterialien und -systemen, um für spezielle Probleme optimale Lösungen aussuchen zu können. Gewünscht ist eine hohe Lichtempfindlichkeit, eine gute Auflösung und gute Betonerung. Die oft beanstandete ungenügende Betonerung, die auf eine ungünstige Feldstärkedifferenzierung zwischen belichteten und unbelichteten Flächen hinweist, ist hierbei oft auf eine zu hohe Dunkelleitfähigkeit des Aufzeichnungsmaterials im beladenen Zustand zurückzuführen, so daß eine ungenügende Oberflächenladungsdichte vor der aktinischen bildmäßigen Belichtung vorliegt.

15

20

25

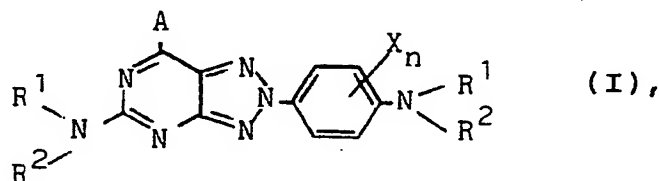
Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, weitere elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien insbesondere für die Herstellung von elektrophotographischen Druckformen wie Offsetdruckformen zu entwickeln, die bei hoher Lichtempfindlichkeit, guter Auflösung und Verarbeitung gleichzeitig ein geringes Dunkelleitvermögen aufweisen.

30

35

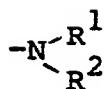
Es wurde nun gefunden, daß man verbesserte elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien mit elektrisch leitenden Trägern, Ladungsträgern erzeugenden Verbindungen bzw.

Sensibilisatoren und Ladungsträger transportierenden Verbindungen erhält, wenn diese Materialien als Ladungsträger transportierende Verbindungen neue 2H-v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine der Formel (I) enthalten



in der
 R^1 und R^2

unabhängig voneinander C_1 - bis C_4 -Alkyl, gegebenenfalls durch Chlor, Brom, C_1 - bis C_4 -Alkyl oder C_1 - bis C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl, Phenalkyl mit insgesamt 7 bis 10 C-Atomen oder



einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen heterocyc-

lischen Ring, und wobei die beiden $\begin{array}{c} R^1 \\ \diagup \\ -N \\ \diagdown \\ R^2 \end{array}$ -Gruppen gleich oder verschieden sein können,

X C_1 - bis C_4 -Alkyl, Halogen oder Phenyl
n 0, 1 oder 2 und

A 1) $\begin{array}{c} R^1 \\ \diagup \\ -N \\ \diagdown \\ R^2 \end{array}$, worin R^1 und R^2 oder $\begin{array}{c} R^1 \\ \diagup \\ -N \\ \diagdown \\ R^2 \end{array}$ die oben

angegebene Bedeutung haben,

2) Wasserstoff, Halogen, Cyan, Thiocyan

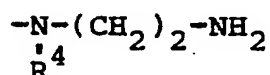
3) C_1 - bis C_6 -Alkoxy, C_1 - bis C_8 -Alkoxy- C_2 - oder C_3 -alkoxy, gegebenenfalls durch Cl, Br, C_1 - bis C_4 -Alkyl substituiertes Phenoxy, Phenalkoxy mit insgesamt 7 bis 10 C-Atomen, C_1 - bis C_{12} -Alkylthio, gegebenenfalls durch Chlor, Brom, C_1 - bis

C_4 -Alkyl und/oder C_1 - bis C_4 -Alkoxy substituier-
tes Phenylthio, $-S-(CH_2)_m-COOR^3$

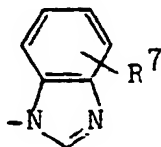
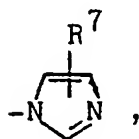
4) C_1 - bis C_6 -Alkylcarbonyl, gegebenenfalls durch
 C_1 - bis C_4 -Alkyl oder C_1 - bis C_4 -Alkoxy substi-
tuiertes Benzoyl, Carboxyl, Carbo- C_1 - bis
 C_8 -alkoxy,

5) C_1 - bis C_4 -Alkylsulfonyl, gegebenenfalls durch
 C_1 - bis C_4 -Alkyl substituiertes Phenylsulfonyl

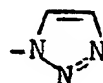
6) C_5 - bis C_8 -Cycloalkylamino, $-N^{R^4}-(CH_2)_p-N^{R^5}_{R^6}$ oder



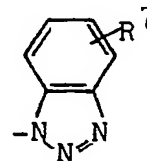
7)



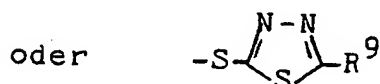
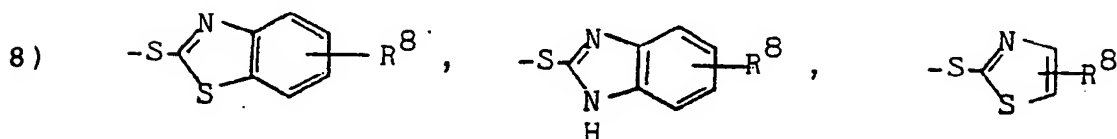
,



,



oder



bedeuten und worin

R^3 für C_1 - bis C_4 -Alkyl,

m für 1, 2, 3 oder 4,

R^4 für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl,

R^5 und R^6

unabhängig voneinander für C_1 - bis C_4 -Alkyl oder

$-N^{R^5}_{R^6}$ für einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen

- heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls N, O
und/oder S als Ringglied enthält,
p für 2, 3, 4 oder 5,
R⁷ und R⁸
5 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis
C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkylcarbonyl, Nitro, Halogen
oder Phenyl
und
R⁹
10 für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkyl-
carbonyl, Phenyl, Thio oder C₁- bis C₄-Alkylthio
stehen.

Die erfindungsgemäßen elektrophotographischen Aufzeich-
nungsmaterialien zeichnen sich durch eine Kombination sehr
15 guter Eigenschaften, insbesondere einer hohen Photoleit-
fähigkeit bei gleichzeitig sehr niedriger Dunkelleitfä-
higkeit aus, so daß die Schichten für die Kopiertechnik sehr
geeignet sind. Deutliche Vorteile weisen sie bei der
Verwendung für die Herstellung von elektrophotographischen
20 Druckformen auf und genügen hierbei hohen Ansprüchen im
Hinblick auf das Auflösungsvermögen und die Druckauflage.

Als Substituenten R¹ und R² kommen für I z.B. im einzelnen
in Betracht:

25 C₁- bis C₄-Alkyl: Methýl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-Butyl,
Isobutyl; gegebenenfalls substituiertes Phenyl: Phenyl,
2-, 3- und 4-Tolyl, 2-, 3- und 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- und
4-Ethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, 2-, 3- und 4-Brom-
30 phenyl, 3- und 4-Ethylphenyl, 3- und 4-Isopropylphenyl, 3-
und 4-sec.-Butylphenyl, Phenalkyl: Benzyl, 2- und 1-Ethyl-
phenyl, 2- und 3-Propylphenyl, Butylphenyl.

12

Als gesättigte 5- und 6-gliedrige heterocyclische Ringe sind z.B. zu nennen; Reste des Pyrrolidins, Piperidins, Morpholins, Thiomorpholins, Thiomorpholin-S-dioxids und N-C₁- bis C₄-Alkyl- und N-C₂- bis C₄-Hydroxyalkylpiperazins, wie N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Butyl-N-(β -Hydroxyethyl)-piperazin und N-(β -Hydroxypropyl)-piperazin.

Für R¹ und R² sind Methyl, Ethyl, Phenyl, Benzyl und für $\text{-N}\begin{smallmatrix} \text{R}^1 \\ \text{R}^2 \end{smallmatrix}$ Morpholino, Piperidino, Pyrrolidinyll und N'-C₁- bis C₄-Alkylpiperazino bevorzugt.

Als Substituenten X sind im einzelnen z.B. zu nennen:

als C₁- bis C₄-Alkyl: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, als Halogen: Brom und Fluor, vorzugsweise Chlor, und Phenyl, wobei n 1 oder 2, vorzugsweise 0 ist.

Für A kommen in Betracht:

- 1) $\text{-N}\begin{smallmatrix} \text{R}^1 \\ \text{R}^2 \end{smallmatrix}$, wobei R¹ und R² oder $\text{-N}\begin{smallmatrix} \text{R}^1 \\ \text{R}^2 \end{smallmatrix}$ die oben angegebenen Bedeutung haben und Cyclohexylamino;
- 2) Wasserstoff; Halogen wie Brom, Fluor, vorzugsweise Chlor, Cyan oder Thiocyanat;
- 3) a) C₁- bis C₆-Alkoxy: Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy,
b) C₁- bis C₈-Alkoxy-C₂- oder C₃-alkoxy: 2-Methoxyethoxy, 2-Ethoxyethoxy, 2-Propoxyethoxy, 2-Butoxyethoxy, 2-Hexoxyethoxy, 2-Octoxyethoxy, 2-(2'-Ethylhexoxy)-ethoxy, 3-Methoxypropoxy, 3-Ethoxypropoxy, 3-Propoxypropoxy, 3-Butoxy-

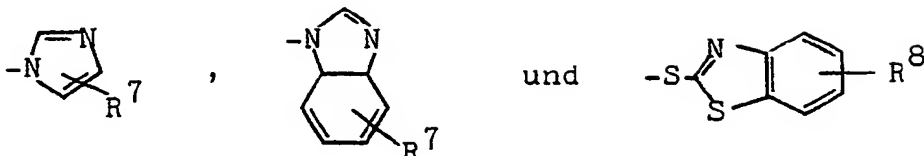
- propoxy, 3-Hexoxypropoxy, 3-(2'-Ethylhexoxy)-
-propoxy, 3-Octoxypropoxy;
- 5 c) gegebenenfalls substituiertes Phenoxy: Phenoxy, 3-und 4-Chlorphenoxy, 3-und 4-Bromphenoxy, 3-und 4-Methylphenoxy, 3-und 4-Ethylphenoxy,
- d) Phenalkoxy: Benzyloxy, 2-Phenylethoxy, 2- und 3-Phenylpropoxy;
- 10 e) C_1 - bis C_{12} -Alkylthio: Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl- und Dodecyl-mercapto
- f) gegebenenfalls substituiertes Phenylthio: Phenylthio, 3-und 4-Chlorphenylthio, 4-Methylthio, 3- und 4-Bromphenylthio, 3-und 4-Methoxyphenylthio, 3- und 4-Ethoxyphenylthio,
- 15 g) $-S-(CH_2)_m-COOR^3$: $m = 1, 2, 3$ oder 4 und R^3 C_1 - bis C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl.
- 20 4) Neben Carboxyl als Alkylcarbonyl und gegebenenfalls substituiertes Benzoyl: Acetyl, Propionyl, Butyryl, Benzoyl, 4-Methylbenzoyl, 4-Methoxybenzoyl und als Carboalkoxy: Carbomethoxy, Carboethoxy, Carbopropoxy und Carbobutoxy.
- 25 5) Alkylsulfonyl: Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Phenylsulfonyl, p-Tolylsulfonyl.
- 6) Reste der Formel
- 30 $\begin{array}{c} R^4 \\ | \\ -N-(CH_2)_p-N \begin{array}{l} R^5 \\ \diagup \\ R^6 \end{array} \end{array}$, in der R^4 für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl und R^5, R^6 je für C_1 - bis C_4 -Alkyl oder
- 35 $\begin{array}{c} R^5 \\ \diagup \\ -N \\ \diagdown \\ R^6 \end{array}$ für die für $\begin{array}{c} R^1 \\ \diagup \\ -N \\ \diagdown \\ R^2 \end{array}$ angegebenen Gruppen stehen,

sowie $\overset{\text{H}}{\text{N}}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$.

7) und 8)

5

Reste der Formeln



10

in denen R^7 und R^8 die oben angegebenen Bedeutung haben.

15

Von den unter A) 1) bis 7) genannten Substituenten sind bevorzugt:

1) R^1 und R^2 aus anwendungstechnischen Gründen Methyl, insbesondere Ethyl;

20

für $\text{N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$: Morpholinyl, Piperidinyl, Pyrrolidinyl,

$\text{N}'\text{-C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkylpiperazinyl}$;

25

2) Wasserstoff und Chlor,

3) $\text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkoxy}$, insbesondere Methoxy und Ethoxy; $2\text{-C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkoxethoxy}$, insbesondere 2-Methoxyethoxy; Phenoxy; Benzyl oxy; $\text{C}_1\text{- bis C}_{12}\text{-Alkylthio}$, insbesondere Dodecylthio, Butylthio; Thiophenyl und $\text{-S-(CH}_2)_m\text{-COOR}^3$ mit $m = 2$ und $\text{R}^3 = \text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkyl}$, insbesondere Methyl und Ethyl;

30

4) Acetyl, Propionyl, Benzoyl, Carbomethoxy und Carboethoxy;

35

5) Benzolsulfonyl;

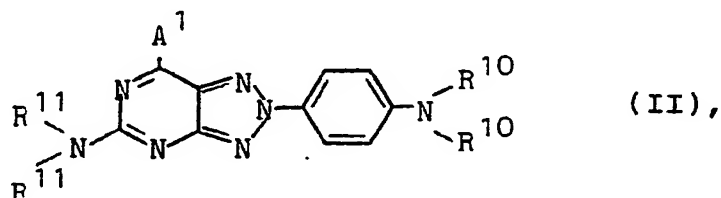
6) $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ und $-\text{N}^{\text{H}}-(\text{CH}_2)_2\text{N}^{\text{R}^5}_{\text{R}^6}$ mit $\text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{Methyl}$ und Ethyl;

5

7) Imidazolyl-(1), Benzimidazolyl-(1) und Benzthiazolyl-2-thio, wobei die Phenylreste gegebenenfalls durch Nitro substituiert sind.

10 Besonders bevorzugt sind wegen der hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften Triazolylpyrimidine der Formel II

15



15 in der A^1 Brom, Chlor, $-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOC}_1-$ bis C_4 -Alkyl, N-Morpholino, N-Piperidino, N-Cyclohexylamino, N'- C_1- bis C_4 -Alkylpiperazino, Imidazolyl-(1) oder C_1- bis C_4 -Alkoxy und R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander C_1- bis C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl oder Phenyl bedeuten, und worin R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sein können.

25

Ganz besonders sind solche Verbindungen (II) bevorzugt, in denen A^1 für Chlor-, $-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOCH}_3$, N-Morpholino, N-Piperidino, N-Cyclohexylamino, N'-Methylpiperazino,

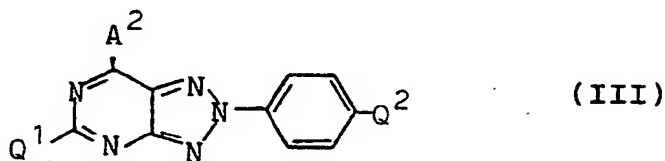
30 Imidazolyl-(1) oder Methoxy und $-\text{N}^{\text{R}^{10}}_{\text{R}^{11}}$ unabhängig

voneinander für Dimethylamino, Diethylamino oder Diphenylamino stehen.

35

Von den Verbindungen der Formel II sind solche der Formel III ganz besonders hervorzuheben:

5



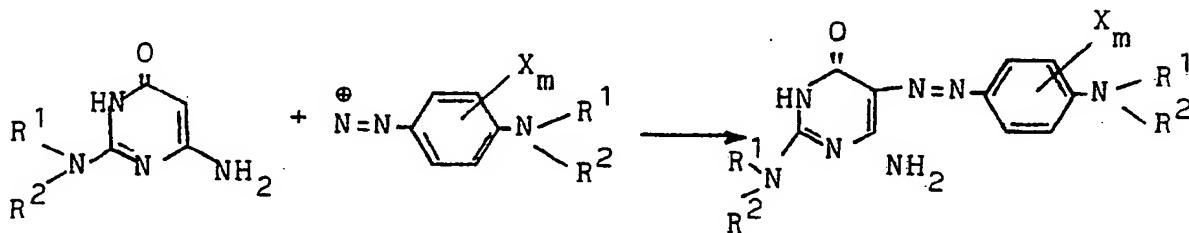
	A ²	Q ¹	Q ²
10 (IIIa)	-Cl	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(Ph) ₂
(IIIb)	-Cl	-N(CH ₃) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂
(IIIc)	-Cl	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂
(IIId)	-S-C ₂ H ₄ -C(=O)CH ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂
15 (IIIe)	-OCH ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂

Die neuen Triazoly[4,5-d]-pyrimidine I können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

20

So kann (I) auf folgendem Wege hergestellt werden:

25

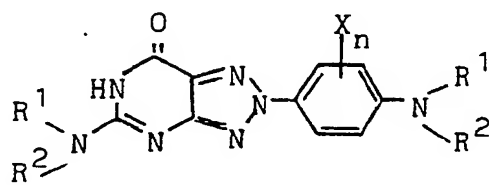


(IV)

(V)

(VI)

30



35

(VII)

wobei in den Formeln R^1 , R^2 , X und n die oben angegebene Bedeutungen haben. Bei dem Verfahren wird der durch Kupplung von (V) auf (IV) erhaltene o-Aminoazofarbstoff oxidativ in das Triazololderivat überführt.

5

Die Kupplung von (VI) auf (VI) erfolgt in der Regel bei Temperaturen von -10 bis $+20^\circ\text{C}$, vorzugsweise bei 0 bis 10°C .

10

Für die Oxidation von (VI) zu (VII) kommen als Oxidationsmittel die verschiedensten in Betracht, z.B. Chromsäure, Alkalidichromate, Wasserstoffperoxid, Bleitetraacetat, Kaliumferricyanid, Ferrichlorid und Kupfer-(II)-sulfat. In sauren Lösungsmitteln, z.B. wäßriger Essigsäure, werden vorzugsweise Alkalidichromate, Wasserstoffperoxid oder Bleitetraacetat und in basischen Lösungsmitteln, z.B. Pyridin-Wassergemisch, vorzugsweise Kaliumferricyanid, verwendet. Der oxidative Ringschluß wird vorzugsweise mit Kupfer-(II)-sulfat in einem Pyridin-Wassergemisch bewirkt.

15

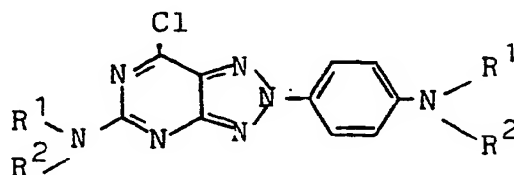
20

Die Oxidation mit Kupfer-(II)-salzen, wie Kupfer-(II)-sulfat oder -chlorid läßt sich mit Vorteil auch in Methanol oder Methanol-Wassergemischen in Gegenwart von Ammonium- oder Aminsalzen, wie Mono- oder Dialkanolaminen durchführen. Der oxidative Ringschluß wird bei einer Temperatur von 70 bis 100°C , vorzugsweise 90 bis 100°C durchgeführt.

25

In der erhaltenen Oxyverbindung (VII) wird dann nach üblichen Verfahren der Sauerstoff durch Chlor ersetzt:

30



(VIII).

35

Hierzu können unterschiedliche Chlorierungsmittel angewendet werden, z.B. Phosphoroxychlorid, gegebenenfalls in Gegenwart von tertiären organischen Basen wie Triethylamin, Diethylanilin, Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid, z.B. in Gegenwart von Dimethylformamid.

Die Chlorverbindung (VIII) kann dann nach an sich bekannten Verfahren durch Umsetzen mit Verbindungen der Formel AM (IX), in der M Wasserstoff oder ein Äquivalent eines Metalls ist und A die oben angegebene Bedeutung hat, in geeigneten Lösungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart von Säureacceptoren, in die Verbindungen der Formel (I), in der A von Chlor verschieden ist, überführt werden.

Als Lösungsmittel kommen hierfür z.B. Methylenchlorid, Chlorbenzol, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon oder Gemische davon in Betracht.

Bei dem Verfahren kommen als Säureacceptoren vorzugsweise tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, in Betracht.

Die Herstellung von Triazolyipyrimidinen der Formel (I) wird durch die Ausführungsbeispiele erläutert.

Die neuen Triazolpyrimidine der Formeln (I), (II) und (III) sind hervorragend als Ladungsträger transportierende Verbindungen in elektrophotographischen Schichten geeignet. Die neuen Verbindungen können mit Vorteil sowohl in einschichtigen als auch in mehrschichtigen auf elektroleitfähige Träger aufgebrachten Aufzeichnungssystemen verwendet werden.

Für diesen Verwendungszweck haben sich die Verbindungen der Formel (II) und insbesondere die Verbindungen der

000000

3304330

Formel (III) bewährt. Von den letzteren sind die Verbindungen der Formeln (IIIa) bis (IIIc) und (IIIe) ganz besonders hervorzuheben.

5 Geeignete einschichtige Systeme weisen bevorzugt auf einem leitfähigen Trägermaterial eine Schicht aus (a) 45 bis 75 Gewichtsteilen eines Bindemittels, (b) 30 bis 60, insbesondere 35 bis 50 Gewichtsteilen einer der erfindungs-
 10 gemäß verwendeten, Ladungsträger transportierenden Verbindungen, (c) gegebenenfalls 5 bis 25 Gewichtsteilen eines weiteren, im wesentlichen inaktiven Bindemittels und (d) 0,05 bis 0,8 Gewichtsteilen einer bei aktinischer Belichtung Ladungsträger erzeugenden Verbindung, insbesondere eines geeigneten Farbstoffs auf. Die Schichten werden mit
 15 Vorteil aus einer ca. 5 gew.-%igen Lösung in einem geeigneten organischen Lösungsmittel auf das gereinigte leitfähige Trägermaterial so aufgebracht, daß nach dem Ablüften des Lösungsmittels eine Trockenschichtdicke von ca. 0,8 bis 40µm (je nach Verwendungszweck, bei elektrophoto-
 20 graphischen Druckformen insbesondere 0,8 bis 6µm) resultiert.

Geeignete Mehrschichtsysteme haben auf einem elektroleitfähigen Trägermaterial z.B. (a) eine Ladungsträger erzeugende Schicht und (b) eine Ladungstransportschicht aus 30 bis 60 Gewichtsteilen mindestens einer Ladungsträger transportierenden Verbindung der Formel (I), 45 bis 75 Gewichtsteilen eines organischen Bindemittels und
 25 gegebenenfalls 5 bis 25 Gewichtsteilen weiterer, die mechanischen Eigenschaften der Schicht verbessernde Zusätze. Die erste Schicht wird vorteilhaft in einer Dicke von 0,005 bis 5µm, insbesondere 0,1 bis 0,9µm als Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel auf das Trägermaterial aufgetragen. Nach dem Auftrag erfolgt der Auftrag der
 30 zweiten Schicht in einer Dicke, daß nach dem Trocknen der

Kompositstruktur eine Schichtdicke von 5 bis 25, insbesondere 7 bis 15µm resultiert.

5 Als elektrisch leitende Träger sind prinzipiell alle leitfähigen Trägermaterialien verwendbar, soweit sie für das Einsatzgebiet geeignet sind. Bevorzugt sind je nach Einsatzgebiet der Aufzeichnungsmaterialien Aluminium-, Zink-, Magnesium-, Kupfer- oder Mehrmetallplatten, z.B. rohe oder vorbehandelte, z.B. aufgerauhte und/oder anodi-

10 sierte Aluminiumbleche, Aluminiumfolien, Polymerfilme mit metallisierter Oberfläche wie aluminiumbedampfte Polyethlenterephthalatfilme oder auch elektrisch leitende Spezialpapiere. Träger für Druckformen haben vorteilhaft eine Dicke von 0,08 bis ca. 0,3 mm.

15 Die Art der geeigneten organischen Bindemittel für die Schichten richtet sich nach dem beabsichtigten Verwendungszweck der Aufzeichnungsmaterialien. Für den Kopiersektor eignen sich z.B. Celluloseether, Polyesterharze, Polyvinylchloride, Polycarbonate, Copolymere, wie Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Vinylchlorid-Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Mischungen solcher Bindemittel.

20 Bei ihrer Auswahl spielen ihre filmbildenden und elektrischen Eigenschaften, ihre Haftfestigkeit auf dem Trägermaterial und ihre Löslichkeitseigenschaften eine besondere Rolle. Insbesondere bei Aufzeichnungsmaterialien für die Herstellung elektrophotographischer Druckplatten und besonders bei denen für den Offsetdruck sind solche besonders geeignet, die in basischen wässrigen oder alkoholischen Lösungsmitteln löslich sind. Dies sind vor allem Substanzen mit alkalilöslich machenden Gruppen wie Anhydrid-, Carboxyl-, Sulfonsäure-, Phenol- oder Sulfonimid-Gruppierungen. Bevorzugt sind Bindemittel, insbesondere solche mit hohen Säurezahlen, die in basischen

30 wässrig-alkoholischen Lösungsmittelsystemen leicht löslich

35

sind und ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 800 bis 80.000 und insbesondere 1.500 bis 50.000 aufweisen. Geeignet sind z.B. Copolymerisate aus Methacrylsäure und Methacrylsäureestern, besonders Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid und aus Styrol, Methacrylsäure und Methacrylsäureester, soweit sie die vorstehende Löslichkeitsbedingung aufweisen. Obwohl bekanntermaßen Bindemittel mit freien Carboxylgruppen die Dunkelleitfähigkeit der elektrophotographischen Schichten in unerwünschter Weise erhöhen und dadurch zu schlechten Betonierungsergebnissen führen, lassen sich solche Bindemittel leicht an die erfindungsgemäß verwendeten Benzotriazole anpassen. So hat sich gezeigt, daß Copolymerisate aus Styrol, Maleinsäureanhydrid und Acryl- oder Methacrylsäure, die einen Anteil von einpolymerisiertem Maleinsäureanhydrid von 5 bis 50 Gew.% und einen Anteil von einpolymerisierter Acryl- oder Methacrylsäure von 5 bis zu 35 und insbesondere 10 bis 30 Gew.% aufweisen, befriedigende elektrophotographische Schichten mit hinreichender Dunkelleitfähigkeit ergeben. Sie weisen eine hervorragende Löslichkeit in Auswaschmitteln aus 75 Gew.% Wasser, 23 Gew.% Isobutanol und 2 Gew.% Soda auf, sind aber in offsettypischem Wischwasser unlöslich.

Geeignete Ladungsträger erzeugende Verbindungen bzw. Sensibilisatoren sind z.B. für einschichtig aufgetragene Systeme, wie sie auch zur Herstellung elektrophotographischer Druckformen dienen, Farbstoffe aus der Triarylmethanreihe, Xanthenfarbstoffe und Cyaninfarbstoffe. Sehr gute Ergebnisse wurden mit den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I und Rhodamin B (C.I. 45170), Rhodamin 6 G (C.I. 45160), Malachitgrün (C.I. Basic Green 4; C.I. 4200) Methylviolett (C.I. 42535) oder Kristallviolett (C.I. 42555) erhalten. Bei mehrschichtig aufgetragenen Systemen liegt der Farbstoff oder das Pigment in einer

22

separaten Ladungsträger erzeugenden Schicht vor. Hier sind
Azofarbstoffe, Phthalocyanine, Isoindolinfarbstoffe und
Perylentetracarbonsäurederivate besonders wirksam. Gute
Ergebnisse werden mit Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-
5 diimidderivaten erzielt, wie sie in den DE-OS 31 10 954
und 31 10 960 beschrieben sind.

Für die jeweilige Verwendung kann das erfindungsgemäße
elektrophotographische Aufzeichnungsmaterial übliche
10 Zusätze enthalten, z.B. Verlaufmittel und Weichmacher in
der photoleitfähigen Schicht oder Haftvermittler zwischen
Träger und Schicht.

Die erfindungsgemäßen elektrophotographischen Aufzeich-
15 nungsmaterialien zeichnen sich durch eine Kombination sehr
guter Eigenschaften, insbesondere einer hohen Photoleit-
fähigkeit bei gleichzeitig sehr niedriger Dunkelleitfähig-
keit aus, so daß die Schichten für die Kopiertechnik sehr
geeignet sind.

20 Deutliche Vorteile weisen diese Materialien bei der Verwen-
dung für die Herstellung von elektrophotographischen
Druckformen auf und genügen hierbei hohen Ansprüchen im
Hinblick auf das Auflösungsvermögen und die Druckauflage.
25 Die hohe Lichtempfindlichkeit erlaubt eine Senkung der
Belichtungszeit bei der Verarbeitung in der Reprokamera
gegenüber handelsüblichen Materialien bis etwa um die
Hälfte. Aus einer sehr randscharfen Bildwiedergabe resul-
tiert eine gute Auflösung. Durch einen hohen Ladungs-
30 kontrast können auch feine Rasterpunkte in den lichten
Tonwortbereichen gut wiedergegeben werden. Ferner führt
die Belichtung der Schichten zu sehr geringen Restspannun-
gen und die bei der Betonierung erhaltenen Bilder zeichnen
sich durch gute Grundfreiheit in den Nichtbildbereichen
35 aus. Die spektrale Empfindlichkeit sinkt bei 600 nm stark

ab, so daß die Schichten bei Rotlicht gehandhabt werden können, ohne daß Bildverluste auftreten.

Die Herstellung elektrophotographischer Offsetdruckformen erfolgt dabei wie üblich durch eine elektrostatische Aufladung des elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterials mittels einer Hochspannungscorona, eine direkt nachfolgende bildmäßige Belichtung, die Entwicklung des vorliegenden elektrostatischen, latenten Ladungsbildes mittels eines Trocken- oder Flüssigtoners, die Fixierung des Toners durch einen nachgeschalteten Schmelzvorgang und die Entfernung der unbetonerten, photohalbleitenden Schicht mittels eines geeigneten Auswaschlösemittels. Die so erhaltene Druckform kann in bekannter Weise für den Offsetdruck noch vorbereitet werden, z.B. durch eine Hydrohilierung und Gummierung der wasserführenden Oberfläche.

Die folgenden Anwendungsbeispiele sollen die erfindungsgemäße Anwendung von Triazolyipyrimidinen der Formel (I) zusätzlich erläutern und belegen.

Die genannten Teile (T.) und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.

I. Herstellung der Triazolyipyrimidine

Beispiel 1

1.1 Zu einer Lösung von 200,5 T. N,N-Diethyl-p-phenylen-diamin-hydrochlorid in 250 T. konzentrierter Salzsäure und 500 T. Wasser gibt man unter Rühren bei 0 bis 5°C eine Lösung von 69 T. Natriumnitrit in 160 T. Wasser. Dauer: 30 min. Nach 30 min gibt man etwas Harnstoff zu und tropft die erhaltene Lösung des

5 Diazoniumsalzes bei 5 bis 10°C unter Rühren zu einer Suspension von 182 T. 2-Diethylamino-4-amino-pyrimidon-(6) in 1450 T. konzentrierter Salzsäure und 1250 T. Wasser. 30 min nach beendeter Zugabe tropft man 50 %ige Natronlauge zu, bis der pH-Wert 6 erreicht, rührt über Nacht und saugt die Fällung ab. Das Filtergut wird mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

10 Ausbeute: 286 T. Verbindung der Formel (VI) mit $R^1 = R^2 = -C_2H_5$ und $m = 0$.
Schmelzpunkt:

15 1.2 Zu 36 T. der nach 1.1 erhaltenen Azoverbindung in 160 T. Pyridin tropft man bei 70°C eine Lösung von 75 T. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in 320 T. Wasser. Die Temperatur wird dann langsam auf Rückflusstemperatur erhöht, 5 h bei dieser Temperatur gehalten und während dieser Zeit Luft durch die Lösung geleitet.

20 Nach dem Abkühlen wird die Fällung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (Vakuum).

25 Ausbeute: 25 T. Verbindung (VII) mit $R^1 = R^2 = -C_2H_5$ und $m = 0$.

Schmelzpunkt 242°C (umkrist. Toluol).

Analyse:

30 $C_{18}H_{25}N_7O$ (M. 355)

	C	H	N	O
ber.	60,83	7,09	27,58	4,50 %
gef.	60,5	7,1	28,5	4,7 %

35 1.3 Zu einer Suspension von 30,2 T. des nach 1.2 erhaltenen Pyrimidons in 250 T. Chlorbenzol tropft man bei 10°C 78,3 T. Phosphoroxychlorid. Nach der Zugabe

erhöht man die Temperatur langsam auf 50°C und hält 6 h bei dieser Temperatur. Dann destilliert man den Überschuss unter Vakuum (Wasserstrahlpumpe) ab, wobei das abdestillierende Oxychlorid durch die gleiche Menge Chlorbenzol ersetzt wird, so daß das Flüssigkeitsvolumen im Kolben nicht verringert wird. Nachdem das Oxychlorid entfernt ist, wird das Gemisch mit 200 T. Methylenchlorid verdünnt und die Lösung mit eiskaltem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat entfernt man die Lösungsmittel zuletzt im Vakuum. Es verbleibt ein dunkelgelbes Öl, das beim Stehen langsam kristallin wird.

Ausbeute: 25 T. Verbindung (II) mit $A^1 = Cl$ und $R^{10} = R^{11} = -C_2H_5$
Schmelzpunkt: 124 bis 126°C.

Beispiel 2

Zu einer Lösung von 10,6 T. der nach 1.3 erhaltenen Chlorverbindung in 135 T. Methylenchlorid und 3,6 T. Triethylamin tropft man bei Raumtemperatur 6,3 T. N-Methylpiperazin in 27 T. Methylenchlorid und rührt 5 h bei 40°C. Nach dem Abkühlen schüttelt man zweimal mit Wasser aus, trocknet und destilliert das Lösungsmittel ab. Dabei bleibt ein dunkelgelbes Öl zurück, das langsam kristallisiert.

Ausbeute: 9,3 T. der Verbindung der Formel (II) mit $A^1 = -N \text{ (in a 6-membered ring) } N-CH_3$ und $R^{10} = R^{11} = C_2H_5$
Schmelzpunkt: 94 bis 95°C

Analyse: $C_{23}H_{35}N_9$ (M 437)

	C	H	N
ber.	63,13	8,06	28,81 %
gef.	63,2	8,2	28,1 %

Beispiel 3

Zu 10,6 T. der nach 1.3 erhaltenen Chlorverbindung in 120 T. Methanol tropft man 10,2 T. einer 30 %igen methanolischen Natriummethylatlösung und rührt 5 h bei 50°C. Das Reaktionsgemisch engt man im Vakuum ein, gibt 270 T. Methylenchlorid zu und schüttelt das Gemisch mehrmals mit Wasser aus. Nach dem Trocknen (MgSO_4) entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum.

Ausbeute: 11,5 T. Methoxyverbindung der Formel (II) mit $\text{A}^1 = \text{OCH}_3$ und $\text{R}^{10} = \text{R}^{11} = -\text{C}_2\text{H}_5$.

Schmelzpunkt: 103 bis 105°C

Analyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_7\text{O}$ (M 369)

	C	H	N	O
ber.	61,77	7,37	26,54	4,33 %
gef.	61,9	7,5	26,2	4,2 %

Beispiel 4

Zu einer Lösung von 8,9 T. der nach 1.3 erhaltenen Chlorverbindung in 200 T. Methylenchlorid gibt man 3,5 T. Triethylamin und tropft in 15 min. eine Lösung von 7,8 T. β -Mercaptopropionsäuremethylester in 30 T. Methylenchlorid zu. Nach dem Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wird das Reaktionsgemisch zweimal mit Wasser ausgeschüttet und die organische Phase nach dem Trocknen im Vakuum eingeengt. Das erhaltene Öl wird zu Reinigung mit Toluol/Essigsäureethylester (4:1) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 3,5 T. der Verbindung der Formel (II) mit

$\text{A}^1 = -\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{OCH}_3$ und $\text{R}^{10} = \text{R}^{11} = -\text{C}_2\text{H}_5$.

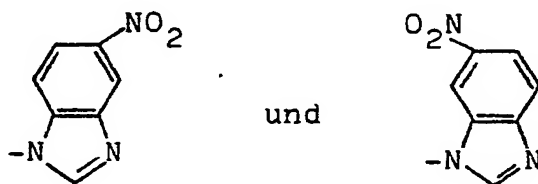
Schmelzpunkt: 72 bis 74°C

Beispiel 5

Zu einer Lösung von 10,6 T. der nach Beispiel 1.3 erhaltenen Chlorverbindung in 200 T. Methylenchlorid und 50 T. Dimethylformamid werden 3,5 T. Triethylamin und 9,3 T. 5(6)-Nitrobenzimidazol gegeben und das Gemisch 8 h auf Rückflußtemperatur erwärmt. Nach dem Abkühlen schüttelt man mit Wasser aus, trocknet die organische Phase mit MgSO_4 und engt ein.

Das Rohprodukt wird aus Isobutanol umkristallisiert.

Ausbeute: 5,4 T. Verbindung der Formel (II) mit $\text{A}^1 =$



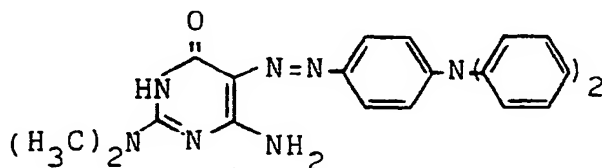
und $\text{R}^{10} = \text{R}^{11} = -\text{C}_2\text{H}_5$.

Schmelzpunkt: 218 bis 220°C

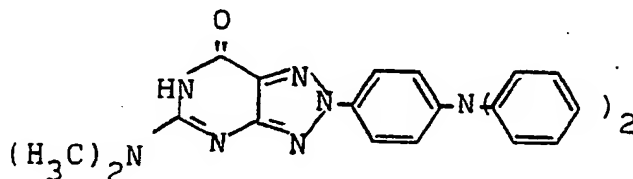
Beispiel 6

6.1 Man verfährt wie in Beispiel 1.1 angegeben, verwendet jedoch bei der Diazotierung 51 T. 4-Aminotriphenylamin und als Kupplungskomponente 30 T. 2-Dimethylamino-4-amino-pyrimidon-(5).

Man erhält die Azoverbindung der Formel



- 6.2 Analog Beispiel 1.2 erhält man aus der nach 6.1 hergestellten Azoverbindung das entsprechende Hydroxy-triazolypyrimidin der Formel



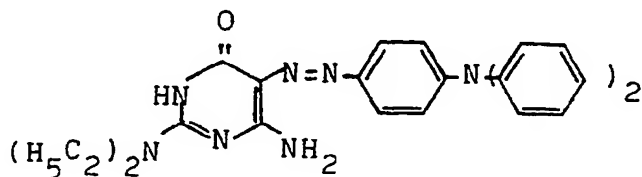
Schmelzpunkt: 282 bis 285°C.

- 6.3 Analog der in Beispiel 1.3 beschriebenen Arbeitsweise erhält man mit der Oxyverbindung aus 6.2 2-(4'-Diphenylamino-phenyl)-5-dimethylamino-7-chlor-triazolo-[4,5-d]-pyrimidin.

Schmelzpunkt: 165-167°C.

Beispiel 7

- 7.1 Man verfährt wie im Beispiel 1.1 angegeben, verwendet jedoch 43 T. 4-Aminotriphenylamin als Diazokomponente. Man erhält die Azoverbindung der Formel



- 7.2 Entsprechend den Angaben in 1.2 erhält man mit der nach 7.1 erhaltenen Azoverbindung das Oxytriazolyl-

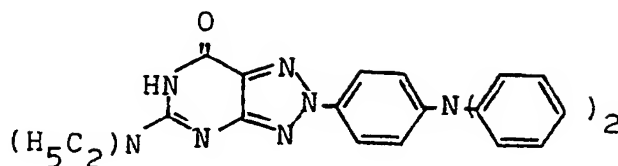
BASF Aktiengesellschaft

O. Z. 0050/36369

29

pyrimidin der Formel

5

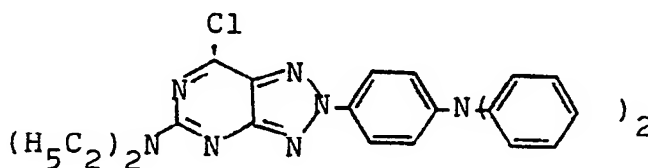


Schmelzpunkt: 262 bis 264°C.

10

7.3 Das nach 7.2 erhaltene Oxytriazolylpyrimidin wird nach den Angaben des Beispiels 1.3 in die Chlorverbindung der Formel

15



überführt.

20

Schmelzpunkt: 139 bis 141°C.

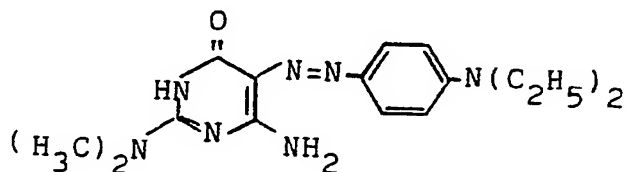
Beispiel 8

25

8.1 Man arbeitet wie im Beispiel 1.1, verwendet jedoch als Kupplungskomponente 154 T. 2-Dimethylamino-4-oxy-6-aminopyrimidin.

Ausbeute: 270 T. Azoverbindung der Formel

30



35

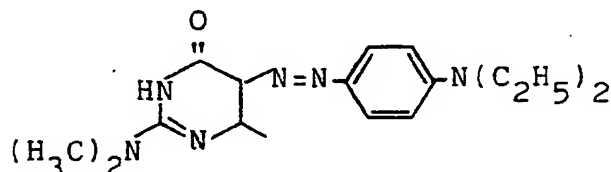
BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/36369

30

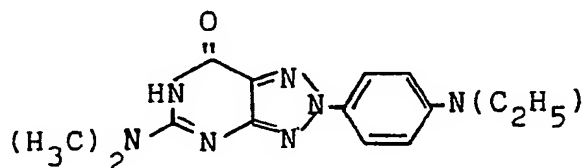
8.2 Nach dem in Beispiel 1.2 beschriebenen Verfahren erhält man aus der nach 8.1 hergestellten Azoverbindung das Triazolylpurimidin der Formel

5



8.3 Das nach 8.2 erhaltene Oxytriazolylpurimidin wird entsprechend den Angaben in Beispiel 1.3 in die 7-Chlorverbindung überführt.
Schmelzpunkt: 165 bis 167°C.

15

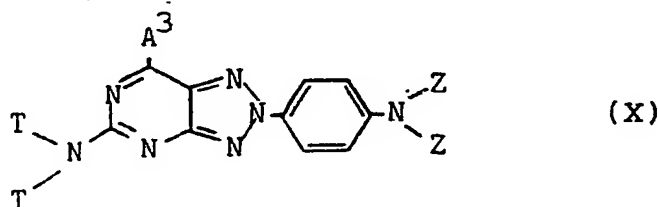


Beispiele 9 bis 46

20

Entsprechend den Beispielen 2 bis 5 wurden die nach den Beispielen 1, 6, 7 oder 8 hergestellten 7-Chlor-triazolylpuridine zu Verbindungen der Formel

25



30

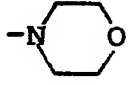
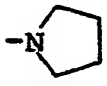
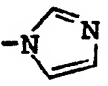

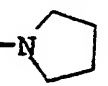
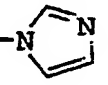
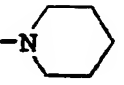
umgesetzt. Die Bedeutung von A³, Z und T ist in der folgenden Tabelle angegeben:

35

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/36369

31

	Bei- spiel	T	Z	A ²	Schmelz- punkt [°C]
5	9	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-S-(CH ₂) ₁₁ -CH ₃	49- 51
	10	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅		158-159
	11	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅		170-171
10	12	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-N(C ₂ H ₅) ₂	105-107
	13	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-N(-CH ₂ -CH-C ₂ H ₅) ₂ C ₄ H ₉ (n)	Öl
	14	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-N-CH ₂ -CH=CH ₂ H	136-138
15	15	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-S-(CH ₂) ₂ COOCH ₃	72- 74
	16	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅		163-164
	17	-CH ₃	-C ₂ H ₅		191-192
20	18	-CH ₃	-C ₂ H ₅		169-170
	19	-CH ₃	-C ₂ H ₅		163-164
25	20	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-N(C ₂ H ₅) ₂	Öl
	21	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-SCN	248-250
	22	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-J	252
	23	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	120-123
30	24	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅		132-133
	25	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-S-(CH ₂) ₃ -CH ₃	Öl
	26	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-NH ₂	260-263
35	27	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-N(CH ₃) ₂	135-137
	28	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-N(n-C ₄ H ₉) ₂	

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/36369

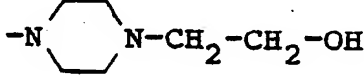
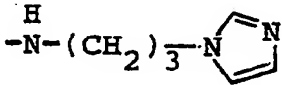
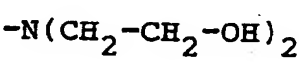
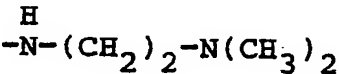
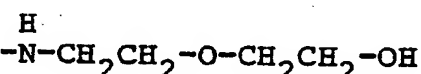
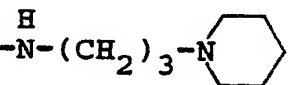
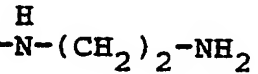

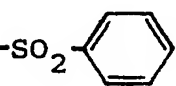
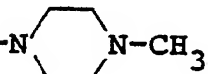
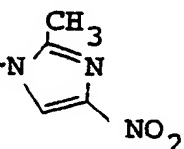

32

T = Z = -C₂H₅

Bei-
spiel

A²

Schmelzpunkt
[°C]

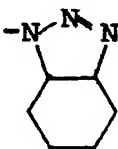
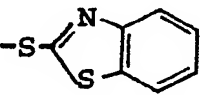
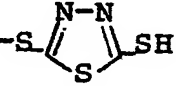
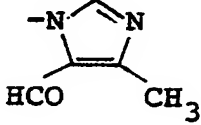
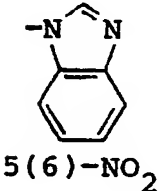

5	29		154-160
	30		Öl
10	31		173-175
	32		110-114
	33		Öl
15	34		Öl
	35		86- 90
20	36		103-106
	37		237-240
	38		93- 95
25	39		97-100
30	40		103-106

35

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/36369

33

Bei- spiel	A ²	Schmelzpunkt [°C]
5		90- 93
10		133-136
15		89- 92
20		118-120
25		218-220
30		234-236

35

II Anwendung der Triazolyipyrimidine (I)

1. Die in den Anwendungsbeispielen angegebenen xerographischen Meßgrößen A bis G werden wie folgt ermittelt:

Die Schichten werden mit einer Gleichspannungscorona von -7,5 kV in 1 cm Abstand gleichmäßig auf ein Oberflächenpotential von 600 Volt aufgeladen und dann mit dem weißen Licht einer Xenonlampe mit einer Beleuchtungsstärke von etwa $0,85 \text{ mW.cm}^{-2}$ belichtet. Es werden gemessen:

Meßgröße A: Zeit in Millisekunden (ms), innerhalb der das vor Belichtung vorhandene Oberflächenpotential bei aktinischer Belichtung um die Hälfte (300 V) abgefallen ist.

Meßgröße B: Potentialabfall in der gleichen Zeit in Volt (V), der im Dunkeln infolge Dunkel-leitfähigkeit der Schichten eintritt.

Meßgröße C: Nach einer Beladungszeit von 20 Sekunden erreichtes Oberflächenpotential in Volt (V):

Meßgröße D: Potentialabfall in %, bezogen auf Meßgröße C, im Dunkeln innerhalb von 20 Sekunden.

Meßgröße E: Durch die aktinische Belichtung hervorgerufener Potentialabfall in %, bezogen auf das Ausgangspotential unmittelbar vor der Belichtung.

Meßgröße F: Potentialänderung pro Sekunde zu Beginn der Belichtung (V/s).

5 Meßgröße G: Potentialdifferenz in Volt (V) zwischen belichteten und unbelichteten Flächen der beladenen Schicht.

Anwendungsbeispiele 1 bis 5

10 Auf eine Polyethylenterephthalatfolie mit einer aufgedampften, leitfähigen Aluminiumschicht in einer Dicke von etwa 300 Å wird eine Schicht aus 60 Teilen eines chlorierten Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimidbisbenzimidazols mit einem Chlorgehalt von etwa 38 % und 50 Teilen eines
15 Copolymerisates aus Vinylchlorid, Acrylsäure und einem Maleinsäurediester in einer Dicke von etwa 0,55µm als Ladungsträger erzeugende Schicht aufgebracht.

Auf diese Ladungsträger erzeugende Schicht wird einer
20 einer Lösung in Essigsäureethylester eine Ladungstransportschicht aus 55 Teilen eines handelsüblichen Bindemittels auf der Basis Polycarbonat mit einem Schmelzbereich von 220 bis 230°C und jeweils 40 T der in der
Tabelle 1 angegebenen Triazolyipyrimidine so aufgebracht,
25 daß nach dem Ablüften und Trocknen (30 min. bei 80°C) eine Schichtdicke von 12µm vorhanden ist.

Die erhaltenen Aufzeichnungsmaterialien wurden wie unter
II.1) angegeben geprüft. Die ermittelten Meßgrößen A, B
30 und C sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Xerographische Meßgrößen der Aufzeichnungsmaterialien

5	Anwendungs- beispiel	Triazolyl- pyrimidin aus Beispiel	Meßgröße		
			A [ms]	B [v]	C [v]
	1	7.3	190	0,25	2100
	2	8.3	195	0,2	1600
10	3	1.3	150	0,3	2000
	4	4	155	0,85	1050
	5	3	170	0,2	1300

Wie die Meßergebnisse zeigen, weisen die elektrophotogra-
 phischen Aufzeichnungsmaterialien mit den Triazolylpyrimi-
 dinen gemäß der vorliegenden Erfindung eine hohe Photoleit-
 fähigkeit und eine niedrige Dunkelleitfähigkeit auf. So
 zeigt z.B. die Schicht des Anwendungsbeispiels 1 im
 Dunkeln innerhalb von etwa 0,2 Sekunden einen Potential-
 abfall von 600 auf 599,8 Volt, während in der gleichen
 Schicht in der gleichen Zeit bei Belichtung mit einer
 Beleuchtungsstärke von $0,85 \text{ mW.cm}^{-2}$ das Potential von 600
 auf 300 Volt abfällt. Die maximale Beladbarkeit ist mit
 größer 1.500 Volt weit über den in Kopiergeräten erforder-
 lichen Oberflächenpotentialen (ca. 700 Volt), so daß die
 Schichten für die Kopiertechnik sehr geeignet sind.

Anwendungsbeispiele 6 bis 10

55 Teile eines Copolymerisates aus 70 % Styrol, 6 % Malein-
 säureanhydrid und 24 % Acrylsäure mit einem mittleren
 Molekulargewicht von ca. 2000, 845 Teile der in der
 Tabelle 2 angegebenen Triazolylpyrimidine und 0,3 Teile
 Methylviolett (C.I. 42535) werden in Essigsäureethylester
 gelöst, und die Lösung wird auf einen elektrisch leitfähigen

gen Träger aus einem elektrolytisch aufgerauhten und danach anodisch oxidierten Aluminiumblech von 0,15 mm Dicke so aufgetragen, daß nach dem Ablüften des Lösungsmittels und Trocknen (30 min.) bei 85°C) eine Schichtdicke von 4µm resultiert. Die xerographischen Meßgrößen sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Vergleichsbeispiele 1 bis 3

Das Aufzeichnungsmaterial wurde wie bei den Anwendungsbeispielen 6 bis 10 hergestellt, jedoch wurde anstelle der dort angegebenen Triazolylpyrimidine folgende Pyrimidin-derivate als Ladungsträger transportierende Verbindungen verwendet:

15

Vergleichs- beispiel

Triazolyl[4,5-d]pyrimidin

- | | |
|---|--|
| 1 | 2-(4'-Methoxyphenyl)-5-dimethylamino-7-dodecathio- |
| 2 | 2-(4'-Methoxyphenyl)-5-dimethylamino-7-morpholino- |
| 3 | 2-(4'-Methoxyphenyl)-5-dimethylamino-7-cyclohexylamino-. |

die an diesen Aufzeichnungsmaterialien gemessenen xerographischen Meßgrößen sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

30

35

Tabelle 2

Xerographische Meßgrößen der Aufzeichnungsmaterialien

5	Anwen- dungs- beispiel	Triazolyl- pyrimidin aus Beisp.	Meßgröße					G [V]
			A [ms]	C [v]	D [%]	E [%]	F [v.s ⁻¹]	
	6	7.3	190	1700	19	93	-6050	1260
	7	8.3	200	1550	24	89	-5300	1070
10	8	1.3	150	1600	27	96	-6950	1100
	9	4	160	1100	40	97	-5500	640
	10	3	165	1250	31	94	-5900	820
	Vergleichs- beispiel							
15	1		-	1560	38	3	-220	-
	2		-	450	36	4	-340	-
	3		-	1280	49	5	-200	-

20

Anwendungsbeispiel 11

25

50 T. eines Copolymerisates aus 60 % Styrol und 40 % einer mit Methanol halbveresterten Maleinsäure mit einem mittleren Molekulargewicht \bar{M}_w von 10.000, 50 T. 2-(4'-Diethylaminophenyl)-5-diethylamino-7-chlor-triazolyl[4,5-d]-pyrimidin (Beispiel 1.3) und 0,2 T. Kristallviolett

30

(C.I. 42555) werden aus einer 5 %igen Lösung in Tetrahydrofuran auf eine elektrolytisch aufgerauhte und anodierte Aluminiumfolie von 0,15 mm Dicke in einer Trockenschichtdicke von etwa 4µm aufgebracht.

35

Diese Druckplatte wird nach einer Aufladung mittels einer Hochspannungscorona in einer Kamera bildmäßig 25 Sekunden belichtet. Danach wird mit einem Pulvertoner entwickelt,

der bei 160°C abriebfest eingebrannt wird. Die unbetonerte Schicht mit einem Gemisch aus 05 % Soda, 25 % Iso-
propanol und 74,5 % Wasser abgewaschen, wodurch die Alumi-
niumoberfläche freigelegt wird. Die Lösungen werden mit
5 einem Wattebausch über die Schicht gestrichen. Man erhält
die im Offsetdruck erwünschte Differenzierung in hydro-
phile und oleophile Bereiche, wobei die Trägeroberfläche
die hydrophilen Bereiche liefert.

10 Anschließend an die Behandlung mit der alkalischen Flüssig-
keit wird die Druckplatte mit Wasser nachgespült und durch
Überwischen mit verdünnter Phosphorsäurelösung die Hydro-
philie der Trägeroberfläche weiter erhöht. Nach Einfärben
mit fetter Farbe wird auf bekannte Weise in Offsetdruck-
15 maschinen damit gedruckt.

Li

20

25

30

35